

ELECTROLYTE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE

Patent number: JP2002313414
Publication date: 2002-10-25
Inventor: NAGAKURA NAOTO; KAWAHARA TAKEO
Applicant: TOKUYAMA CORP
Classification:
- International: (IPC1-7): H01M10/40
- european:
Application number: JP20010108693 20010406
Priority number(s): JP20010108693 20010406

Report a data error here

Abstract of JP2002313414

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte for non-aqueous electrolyte suitable as an electrolyte for lithium secondary battery with low reduction potential, fire retardancy, and high safety.

SOLUTION: A substitution imidazolium salt such as 1-tert-butyl-3-isopropyl imidazolium-TFN salt obtained by bonding an organic residue having at least one class 2 carbon atom or class 3 carbon atom, forming the class 2 carbon atom or the class 3 carbon atom, and bound to both first and third rank nitrogen atoms of an imidazolium ring to these both nitrogen atoms is used as the electrolyte for non-aqueous electrolyte.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-313414

(P2002-313414A)

(43)公開日 平成14年10月25日 (2002.10.25)

(51)Int.Cl'

H 01 M 10/40

識別記号

F I

H 01 M 10/40

テ-73-ト⁺(参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-108693(P2001-108693)

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(22)出願日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(72)発明者 永倉 直人

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(72)発明者 河原 武男

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

Fターム(参考) SH029 AJ07 AJ12 AM09 HJ02

(54)【発明の名称】 非水電解液用電解質

(57)【要約】

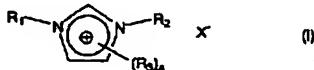
【課題】 還元電位が低く、難燃性を有する安全性の高いリチウム二次電池用の電解質として好適な非水電解液用電解質を提供する。

【解決手段】 イミダゾリウム環の一位と三位の両方の窒素原子に、少なくとも1個の第二級炭素原子又は第三級炭素原子を有し、第二級炭素原子又は第三級炭素原子で上記窒素原子と結合する有機残基が結合した、1-tert-ブチル-3-イソプロビルイミダゾリウム- TF_N 塩のような置換イミダゾリウム塩を非水電解液用電解質として用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)

【化1】



(式中、R₁ 及びR₂ は、それぞれ独立に、少なくとも1個の第二級炭素原子又は第三級炭素原子を有し、第二級炭素原子又は第三級炭素原子でイミダゾリウム環の一位及び三位の窒素原子と結合する有機残基であり、R₃ は、アルキル基であり、aは0～3の整数であり、aが2又は3のときには各R₃ は互いに異なっていてもよく、X⁻ は、1価のアニオンである。) で示される置換イミダゾリウム塩からなることを特徴とする非水電解液用電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム電池などに使用される非水電解液用電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】イミダゾリウム塩は常温付近で液体である化合物が多く、また、不燃性、不揮発性に優れている為、有機反応用触媒及びその中間体、並びに化学反応や金属メッキなどを行なう際の溶媒として検討されている。また、電気化学的安定性、導電性も良好であることから、一次電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、湿式太陽電池用電解質としても期待されている。特に近年、リチウム二次電池の大きな問題点である発火の危険性を減少させる目的で、リチウム二次電池用難燃性電解質としてイミダゾリウム塩が盛んに研究されている。

【0003】例えば、アニオン成分としてハロゲン化物、アルミニウムハライド、ハロゲン化ホウ素やハロゲン化リン等のイオンを用いた1、2、3-トリアルキルイミダゾリウム塩が二次電池の電解質として使用できることが知られている（特開昭60-133669号公報、特開昭60-133670号公報、及び特開昭61-133580号公報）。

【0004】また、アニオン成分としてビストリフルオロメチルスルホニルアミノイオン（以下、T.F.N.イオン、と略す。）を用い、カチオン成分としてN、N'-ジアルキルイミダゾリウムイオンを用いた塩は、周囲温度で粘性の疎水性液状塩であり、電気化学式光電池などの電気化学系の溶媒等に使用できることが知られている（特開平08-259543号公報）。上記塩は、従来のイミダゾリウム塩が親水性であるのに対し、疎水性であり禁水が要求されるリチウム二次電池の電解質としても適しているといえる。また、耐水性が向上していることから、取り扱いが容易である。

【0005】ところで、リチウム二次電池用電解質においては、高導電率、疎水性の他に、充放電時に正極で酸

化や還元を受けないことが要求される。即ち、電解質の酸化電位以上での充電又は還元電位以下の放電を行なった場合には、電解質の劣化が起こるため、一般的な電極構成のリチウム二次電池用の電解質としては、その還元電位（電解質が還元され始める電位である還元限界電位を意味する）は低く、例えば目安としてI⁻/I³⁻電極系に対する電位で概略-2.5V以下であり、且つ酸化電位（電解質が酸化され始める電位である酸化限界電位を意味する）と還元電位の差の絶対値（電位窓）は大きく（広く）、例えば目安として概略5V以上であることが望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したようなりチウム二次電池用電解質として期待されている従来のイミダゾリウム塩はいずれも耐還元性が低く、現在に至るまで上記のような安定性を示すイミダゾリウム塩からなる非水電解液用電解質は知られていない。例えば、特開平11-297355号公報には、電気伝導度が高いビストリフルオロメチルスルホニルアミノ-1-エチル-3-メチルイミダゾリウム（以下EMI-TF.N塩と略す）は充電時リチウムより貴な電位で(-2.2V vs I⁻/I³⁻ (但し、vs I⁻/I³⁻ は、I⁻/I³⁻ 電極系に対する電位を意味する。)) 分解反応を起こすため、電解質としての安定性が十分でない旨が記載されている。

【0007】従って、本発明は、リチウム二次電池等の非水電解質として使用したときに充電時に安定で且つ不燃性を兼ね備える非水電解液用電解質を提供することを目的とする。

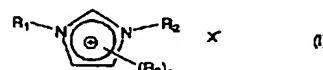
【0008】

【課題を解決する為の手段】本発明者等は、上記技術課題を解決すべく各種イミダゾリウム塩の合成及びその評価を行ってきた。その結果、本発明者等によって合成されたイミダゾリウム環の一位と三位の窒素原子にα位で分歧しているアルキル基が置換したイミダゾリウムカチオンを持つ置換イミダゾリウム塩の還元電位（還元限界電位）は-2.9(V vs I⁻/I³⁻)以下で、その電位窓は5.3V以上であり、リチウム二次電池の非水電解質として好適であるという知見を得た。そして、該知見に基づき更に検討を行なった結果、同様な安定性を有する一連の置換イミダゾリウム塩を見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記一般式(I)

【0010】

【化2】



【0011】(式中、R₁ 及びR₂ は、それぞれ独立に、少なくとも1個の第二級炭素原子又は第三級炭素原

3

子を有し、第二級炭素原子又は第三級炭素原子でイミダゾリウム環の一位及び三位の窒素原子と結合する有機残基であり、R_aは、アルキル基であり、aは0～3の整数であり、aが2又は3のときには各R_aは互いに異なっていてもよく、X⁻は、1価のアニオンである。)で示される置換イミダゾリウム塩からなることを特徴とする非水電解液用電解質である。

【0012】上記本発明の非水電解液用電解質の中でも、前記一般式(I)におけるX⁻が、BF₄⁻、PF₆⁻、RfSO₃⁻、又は(SO₂Rf)⁻(SO₂Rf')（但し、Rf及びRf'は、それぞれ独立に、炭素数1～9のバーフルオロアルキル基である。）である置換イミダゾリウム塩からなるものは、リチウム二次電池用の電解質として用いた場合における充放電時の安定性が特に高いという特徴を有する。

〔0013〕なお、前記一般式(Ⅰ)で示される置換イミダゾリウム塩の一部は公知であるが、その還元電位や酸化電位は調べられておらず、非水電解液用電解質として優れた特長を有することは今回初めて明らかになったものである。本発明の非水電解液用電解質においては、イミダゾリウムカチオンにおいて還元を受けやすいα位の炭素原子（すなわち、イミダゾリウム環の一位又は三位の窒素原子に直接結合する炭素原子）に結合する水素の数が減少し、また、電子供与性基であるアルキル基の影響でカチオンの最低非占有分子軌道(LUMO)のエネルギー準位が高くなり、結果として還元電位が低下し、安定性が向上したものと思われる。

[0014]

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液用電解質は、前記一般式(I)で示される置換イミダゾリウム塩からなるが、該一般式(I)中のR₁及びR₂は、それぞれ独立に、少なくとも1個の第二級炭素原子又は第三級炭素原子を有し、第二級炭素原子又は第三級炭素原子等でイミダゾリウム環の一位及び三位の窒素原子と結合する有機残基である必要がある。R₁、R₂が共に上記のような基であることにより、-2.8V vs I⁻/I₃⁻以上という高い耐還元性を実現することが可能となる。R₁、R₂の両方又はどちらか一方が上記のような有機残基でない場合には、充放電時の安定性を高くするのが困難である。例えば、前述のEMI-TFN塩の還元電圧は-2.2V vs I⁻/I₃⁻であり、R₁、R₂のどちらか一方が上記のような有機残基であり、他方がメチル基、エチル基等の直鎖上のアルキル基である塩の耐還元性は-2.4V vs I⁻/I₃⁻未満である。R₁及びR₂は、上記条件を満足する有機残基であれば特に限定されないが、高い導電性を得るためにイミダゾリウムイオン径が小さい方が望ましいという観点から、それぞれ炭素数3~6の有機残基、特に分岐を有する炭素数3~6のアルキル基または炭素数3~6のシクロアルキル基であるのが好適である。R₁及

びR₂として好適な有機残基を例示すると、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基等が例示される。

〔0015〕また、前記一般式(I)におけるR₃は、R₃は、直鎖または分岐したアルキル基であり、該R₃の置換数を表すaは0～3で、aが2又は3のときには各R₃は互いに異なっていてもよい。上記R₃においては、高い導電性を得るためにイミダゾリウムイオン径が小さい方が望ましいという観点から、R₃中の炭素原子数は1～6であるのが好適である。合成の容易さ等も勘案すると、R₃としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、イソブロピル基、tert-ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基が特に好適である。

〔0016〕本発明の非水電解液用電解質となる前記一般式（I）で示される置換イミダゾリウム塩における好みしいカチオン成分を具体的に例示すれば、1、3-ビス-1-イソプロピルイミダゾリウム；1、3-ビス-1-イソプロピル-4-メチルイミダゾリウム；1、3-ビス-1-イソプロピル-4-エチルイミダゾリウム；1、3-ビス-1-イソプロピル-4-n-プロピルイミダゾリウム；1-tert-1-チル-3-イソプロピルイミダゾリウム；1-tert-1-チル-3-イソプロピル-4-メチルイミダゾリウム；1-tert-1-チル-3-イソプロピル-5-メチルイミダゾリウム；1-tert-1-チル-3-イソプロピル-4-エチルイミダゾリウム；1-tert-1-チル-3-イソプロピル-5-エチルイミダゾリウム；1-tert-1-チル-3-イソプロピル-4-n-プロピルイミダゾリウム；1-tert-1-チル-3-イソプロピル-5-n-プロピルイミダゾリウム；1,3-ビス-tert-1-チルイミダゾリウム；1,3-ビス-tert-1-チル-4-メチルイミダゾリウム；1,3-ビス-tert-1-チル-4-エチルイミダゾリウム；1,3-ビス-tert-1-チル-4-n-プロピルイミダゾリウム；1-sec-1-チル-3-イソプロピルイミダゾリウム；1-sec-1-チル-3-イソプロピル-4-メチルイミダゾリウム；1-sec-1-チル-3-イソプロピル-5-メチルイミダゾリウム；1-sec-1-チル-3-イソプロピル-4-エチルイミダゾリウム；1-sec-1-チル-3-イソプロピル-5-エチルイミダゾリウム；1-sec-1-チル-3-イソプロピル-4-n-プロピルイミダゾリウム；1-sec-1-チル-3-イソプロピル-5-n-プロピルイミダゾリウム；1-sec-1-チル-3-tert-1-チルイミダゾリウム；1-sec-1-チル-3-tert-1-チル-4-メチルイミダゾリウム；1-sec-1-チル-3-tert-1-チル-5-メチルイミダゾリウム；1-sec-1-チル-3-tert-1-チル-4-エチルイミダゾリウム；1-sec-1-チル-3-tert-1-チル-5-エチルイミダゾリウム；

イミダゾリウム；1-sec-ブチル-3-tert-ブチル-4-n-プロビルイミダゾリウム；1-sec-ブチル-3-tert-ブチル-5-n-プロビルイミダゾリウム；1,3-ビス-sec-ブチルイミダゾリウム；1,3-ビス-sec-ブチル-4-メチルイミダゾリウム；1,3-ビス-sec-ブチル-4-エチルイミダゾリウム；1,3-ビス-sec-ブチル-4-n-プロビルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-イソプロビル-4-メチルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-イソプロビル-5-メチルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-イソプロビル-5-メチルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-イソプロビル-4-エチルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-イソプロビル-5-エチルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-イソプロビル-5-エチルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-イソプロビル-4-n-プロビルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-tert-ブチル-4-メチルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-tert-ブチル-5-メチルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-tert-ブチル-4-エチルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-tert-ブチル-5-エチルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-tert-ブチル-4-n-プロビルイミダゾリウム；1-シクロベンチル-3-tert-ブチル-5-n-プロビルイミダゾリウム等が例示される。

【0017】また、前記一般式(I)におけるX⁻は、1価のアニオンを意味する。X⁻は、特に限定されず、Cl⁻、Br⁻、I⁻、AlCl₄⁻、Al₂C₁₇⁻、Al₃Cl₈⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、RCO₂⁻（但しRはアルキル基である）、RfCO₂⁻、RfSO₃⁻、(RfSO₂)_n⁻、RSO₄⁻、(RfSO₂)_nC⁻等の公知の1価アニオンをとり得る。尚、上記に示したアニオン中のRf及びRf'は、トリフルオロメチル基、ノナフルオロブチル基等のバーフルオロアルキル基を意味する。リチウム二次電池の電解質としては、塩の酸化電位（酸化限界電位）が高いという理由から、X⁻は、BF₄⁻、PF₆⁻、又は(RfSO₂)_n(Rf'SO₂)_n⁻であるのが好適である。

【0018】前記一般式(I)で示される置換イミダゾリウム塩としては、上記したカチオン成分とアニオン成分の任意の組み合わせを取り得るが、導電性及び安定性の観点からカチオン成分が1,3-ビス-イソプロビルイミダゾリウムカチオン、1,3-ビス-イソプロビル-4-メチルイミダゾリウムカチオン、1-tert-ブチル-3-イソプロビルイミダゾリウムカチオン、1-tert-ブチル-3-イソプロビル-4-メチルイミダゾリウムカチオン、1,3-ビス-tert-ブチルイミダゾリウムカチオン、1,3-ビス-tert-ブチル-4-メチルイミダゾリウムカチオンから選ばれ

る1種であり、アニオン成分がBF₄⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻（即ちTFNイオン）、(CF₃SO₂)₂(C₂F₇SO₂)N⁻、及び(CF₃SO₂)₂(C₂F₇SO₂)N⁻からなる群より選ばれる任意の1種であるのが好適である。

【0019】前記一般式(I)で示される置換イミダゾリウム塩は、電気伝導性(3mS cm⁻¹以上)、難燃性、常温で液体～固体という性質を有するばかりでなく、その還元電位は-2.9(V vs I⁻/I⁰⁻)以下と低く、又アニオン成分がBF₄⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻（即ちTFNイオン）、(CF₃SO₂)₂(C₂F₇SO₂)N⁻、又は(CF₃SO₂)₂(C₂F₇SO₂)N⁻等である塩の酸化電位は2.4(V vs I⁻/I⁰⁻)以上と高いため、常温で液体のものについてはそのまま、又常温で固体のものについては、プロビレンカーボネート等の溶媒に溶解させることによりリチウム二次電池等の非水電解質として好適に使用できる。

【0020】前記一般式(I)で示される置換イミダゾリウム塩の製法は特に限定されず、いかなる合成方法により製造してもよい。一般的には、上記塩に含まれるアニオン成分によって合成方法が異なり、アニオン成分がCl⁻、Br⁻、I⁻、又はRfSO₃⁻等である場合には、対応するイミダゾール誘導体を直接四級化反応により合成することができる。また、アニオン成分がBF₄⁻、PF₆⁻、Al₂Cl₈⁻、又はAl₂Cl₇⁻等である場合は、ハロゲン化イミダゾリウムと金属塩との反応により合成することができる。また、アニオンがTFNイオン、(CF₃SO₂)₂(C₂F₇SO₂)N⁻、及び(CF₃SO₂)₂(C₂F₇SO₂)N⁻等である場合はハロゲン化イミダゾリウムとビスバーフルオロアルキルスルホニルアミンリチウム塩を水性媒体中でイオン交換させることにより合成することができる。

【0021】前記一般式(I)で示される置換イミダゾリウム塩は、非水電解液用電解質として用いられることが知られている既知のイミダゾリウム塩等に比べ耐還元性が優れているため、リチウム二次電池用電解質として好適に用いることができる。

【0022】
【実施例】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、実施例、及び、比較例に示す化合物の特性は以下の方法により測定した値を示す。

【0023】(1) NMR測定
試料10~20mgを0.4mlの0.3%テトラメチルシラン含有の重水素化クロロホルム、あるいは、重水素化メタノールに溶解し日本電子製核磁気共鳴装置JNM-LA500により¹³C核を測定した。ピーク位置は重水素化溶媒中に含まれているテトラメチルシランの¹³C核の化学シフト位置（それぞれ0ppm）をリフ

アレンスとした。

【0024】(2) 元素分析

炭素、水素、窒素、そして、酸素は、試料1～2 mgを正確に秤量し、柳本製作所製元素分析計MT-5により測定した。硫黄、フッ素、そして、塩素は試料5～10 mgを正確に秤量し酸素等混じるガスを水に吸収させ、それを硫酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオンとして、DIONEX社製イオンクロマトDX-120により定量した。

【0025】(3) 耐電圧測定

実施例1から10の各塩について、北斗電子株式会社製CV測定装置HSV-100を用いて掃引速度10 mV sec⁻¹でサイクリックボルタモグラムを作成し、これに基づいて各塩の還元電位及び酸化電位を求めた。電位は、ヨウ素カップル(I⁻/I₂)参照電極(EMI-TFN塩に15 mM I₂、60 mMヨウ化テトラブロビルアンモニウム塩を溶解させたものに白金線を侵漬させたもの)に対する電位として求めた。なお、サイクリックボルタモグラムにおいて電流密度1 mA cm⁻²以上流れる電位の低位側を還元電位とし、高位側を酸化電位として求めた。

* 【0026】(4) 電気伝導度

実施例1から9の各塩のうち常温で液体の化合物は東亜電波工業株式会社製の電気伝導率用セルCG-511Bに入れ日置電機株式会社製LCR Hitesterを用いて電気伝導度を測定した。

【0027】実施例1

1-tert-ブチルイミダゾール6.2 gと2-ヨウ化イソプロピル8.5 gを徐々に滴下した後に80°Cで12時間還流を行った。得られた1-tert-ブチル-3-イソプロピルイミダゾリウムヨウ化物14.0 gにビストリフルオロメチルスルホニルアミンリチウム塩14.0 gを加え20.5 gの透明な液体(1-tert-ブチル-3-イソプロピルイミダゾリウム-TFN塩 電気伝導度10.8 mS cm⁻¹)を得た。以上のように合成された化合物の¹³C-NMRスペクトルのピーク位置を表1に、その元素分析値を表2に、また、耐電圧のサイクリックボルタモグラムによる測定値を表3に示した。なお、表3においては還元電位～酸化電位のような形式で電気化学安定性を表記している。

【0028】

* 【表1】

¹³ C-NMRスペクトルのピーク位置 (ppm)	
実施例1	21.8, 29.5, 48.7, 54.1, 121.5, 123.4, 123.7, 139.5
実施例2	22.3, 49.3, 121.4, 124.3, 139.1
実施例3	30.5, 53.3, 121.7, 123.3, 136.7
実施例4	12.4, 21.8, 29.5, 48.7, 54.1, 120.7, 121.5, 129.8, 138.9
実施例5	12.2, 30.6, 53.3, 120.4, 121.7, 128.3, 138.3
実施例6	12.1, 21.6, 29.6, 48.7, 54.5, 120.1, 120.4, 129.8, 138.5
実施例7	21.1, 29.2, 48.9, 54.0, 121.5, 123.8, 124.1, 139.8
実施例8	21.3, 29.1, 48.7, 54.2, 123.7, 124.0, 139.6
実施例9	21.4, 29.1, 48.6, 54.1, 123.3, 123.9, 139.4

【0029】

* * 【表2】

	実施例の元素分析結果 (wt %)						
	C	H	N	O	S	F	Cl
実施例1	32.0	4.4	9.4	14.4	14.2	26.0	n.d.
実施例2	30.7	3.9	9.6	14.7	14.8	26.2	n.d.
実施例3	23.7	4.6	9.0	13.3	14.0	24.9	n.d.
実施例4	33.5	4.5	9.1	13.7	14.1	24.6	n.d.
実施例5	35.3	4.9	8.8	13.2	13.5	24.0	n.d.
実施例6	45.1	6.7	8.0	13.8	9.1	16.0	n.d.
実施例7	35.4	5.6	8.2	n.d.	n.d.	n.d.	41.4
実施例8	47.5	7.4	10.9	n.d.	n.d.	30.1	n.d.
実施例9	38.3	6.1	8.8	n.d.	n.d.	35.9	n.d.

n.d.は検出下限以下

【0030】

【表3】

電気化学安定性						
実施例1	-3. 2	~	2. 4V	v s	I- / I ₃ -	
実施例2	-2. 9	~	2. 4V	v s	I- / I ₃ -	
実施例3	-3. 4	~	2. 4V	v s	I- / I ₃ -	
実施例4	-3. 3	~	2. 4V	v s	I- / I ₃ -	
実施例5	-3. 0	~	2. 4V	v s	I- / I ₃ -	
実施例6	-3. 3	~	1. 9V	v s	I- / I ₃ -	
実施例7	-3. 2	~	1. 9V	v s	I- / I ₃ -	
実施例8	-3. 2	~	2. 7V	v s	I- / I ₃ -	
実施例9	-3. 2	~	2. 7V	v s	I- / I ₃ -	
比較例1	-2. 1	~	2. 4V	v s	I- / I ₃ -	
比較例2	-2. 1	~	2. 7V	v s	I- / I ₃ -	
比較例3	-2. 1	~	2. 7V	v s	I- / I ₃ -	

【0031】実施例2

実施例1の1-tert-ブチルイミダゾールの代わりに1-イソプロビルイミダゾール5.5gとした以外は同様を行い、透明な液体18.3g(1,3-ジイソプロビルイミダゾリウム-TFN塩 電気伝導度10.7mS cm⁻¹)を得た。合成された化合物の¹³C-NMRスペクトルのピーク位置を表1に、その元素分析値を表2に、また、耐電圧のサイクリックボルタモグラムによる測定値を表3に示した。

【0032】実施例3

実施例1の2-ヨウ化イソプロビルの代わりに塩化tert-ブチル4.6gとした以外は同様を行い、白色のゲル状物質17.7g(1,3-ビス-tert-ブチルイミダゾリウム-TFN塩)を得た。合成された化合物の¹³C-NMRスペクトルのピーク位置を表1に、その元素分析値を表2に、また、耐電圧のサイクリックボルタモグラムによる測定値を表3に示した。

【0033】実施例4

実施例1の1-tert-ブチルイミダゾールの代わりに1-イソプロビル-5-メチルイミダゾール6.7gとし、2-ヨウ化イソプロビル8.5gの代わりに塩化tert-ブチル4.6gとした以外は同様を行い、透明な液体16.2g(1-イソプロビル-3-tert-ブチル-5-メチルイミダゾリウム-TFN塩 電気伝導度11.5mS cm⁻¹)を得た。合成された化合物の¹³C-NMRスペクトルのピーク位置を表1に、その元素分析値を表2に、また、耐電圧のサイクリックボルタモグラムによる測定値を表3に示した。

【0034】実施例5

実施例1の1-tert-ブチルイミダゾールの代わりに1-tert-ブチル-5-メチルイミダゾール6.9gとし、2-ヨウ化イソプロビル8.5gの代わりに塩化tert-ブチル4.6gとした以外は同様を行い、透明な液体15.2g(1,3-ジ-tert-ブチル-4-メチルイミダゾリウム-TFN塩 電気伝導度11.7mS cm⁻¹)を得た。合成された化合物の¹³C-NMRスペクトルのピーク位置を表1に、その元素分析値を表2に、また、耐電圧のサイクリックボルタモグラムによる測定値を表3に示した。

10

【0035】実施例6

1-tert-ブチル-5-メチルイミダゾールにトリフルオロスルホン酸イソプロビル9.6gを徐々に滴下し4時間攪拌し、透明な液体14.5g(1-tert-ブチル-3-イソプロビル-5-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホン酸塩 電気伝導度3.5mS cm⁻¹)を得た。合成された化合物の¹³C-NMRスペクトルのピーク位置を表1に、その元素分析値を表2に、また、耐電圧のサイクリックボルタモグラムによる測定値を表3に示した。

【0036】実施例7

窒素雰囲気下で四塩化炭素100ml中にtert-ブチルイミダゾール6.2gに塩化イソプロビル4.0gを徐々に滴下し90°Cにて12時間還流した。過剰の塩化イソプロビルを除去し、四塩化炭素溶液を分離した後に三塩化アルミニウム13.4gを徐々に滴下し2:1(モル/モル)の透明な液体(1-tert-ブチル-3-イソプロビルイミダゾリウム-塩化アルミニウム塩 電気伝導度12.4mS cm⁻¹)18.5gを得た。合成された化合物の¹³C-NMRスペクトルのピーク位置を表1に、その元素分析値を表2に、また、耐電圧のサイクリックボルタモグラムによる測定値を表3に示した。

【0037】実施例8

窒素雰囲気家中で四塩化炭素100ml中に1-tert-ブチルイミダゾール6.2gに塩化イソプロビル4.0gを徐々に滴下し90°Cにて12時間還流した。過剰の塩化イソプロビルを除去し、四塩化炭素溶液を分離した後に四フッ化ホウ素銀塩9.8gを加え四塩化炭素溶液を分離した。四塩化炭素を真空乾燥し白色のゲル状固体(1-tert-ブチル-3-イソプロビルイミダゾリウム-四フッ化ホウ素塩)9.7gを得た。合成された化合物の¹³C-NMRスペクトルのピーク位置を表1に、その元素分析値を表2に、また、耐電圧のサイクリックボルタモグラムによる測定値を表3に示した。

【0038】実施例9

実施例8の四フッ化ホウ素銀塩の代わりに六フッ化リン銀塩12.7gとした以外は同様を行い、白色のゲル状固体(1-tert-ブチル-3-イソプロビルイミダゾリウム-六フッ化リン塩)12.8gを得た。合成された化合物の¹³C-NMRスペクトルのピーク位置を表1に、その元素分析値を表2に、また、耐電圧のサイクリックボルタモグラムによる測定値を表3に示した。

【0039】比較例1～3

従来よく知られているEMI-TFN塩(比較例1)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-四フッ化ホウ素塩(比較例2)、及びそして、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム-六フッ化リン塩(比較例3)についてサイクリックボルタモグラムによる耐電圧測定を行な

(7)

特開2002-313414

11

った。その結果を表3に付記する。

【0040】

【発明の効果】本発明の非水電解液用電解質は、難燃性を有するばかりでなく、耐還元性が高い。このため、例

12

えばリチウム二次電池用の電解質と使用した場合に、発火等の危険性が低いばかりでなく、充放電を繰り返しても電解質が還元されることなく、優れたサイクル特性が期待できる。